

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-109946

(43)Date of publication of application : 09.05.1991

(51)Int.Cl.

B01J 27/192
B01J 35/10
// C07B 61/00
C07C 47/22

(21)Application number : 02-241375

(71)Applicant : DEGUSSA AG

(22)Date of filing : 13.09.1990

(72)Inventor : BOECK WOLFGANG DR
ARNTZ DIETRICH
PRESCHER GUENTER
BURKHARDT WERNER

(30)Priority

Priority number : 89 3930533 Priority date : 13.09.1989 Priority country : DE

(54) CATALYST FOR PRODUCTION OF UNSATURATED ALDEHYDE FROM OLEFIN AND PRODUCTION OF THIS CATALYST

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a catalyst for production of an unsatd. aldehyde from an olefin by depositing a catalyst component consisting of specific compsn. ratios of Mo, Bi, P and oxygen element on a support contg. silicon and having micropores.

CONSTITUTION: A salt soln. of a compd. consisting of Mo, Bi, P and O having the atomic ratios of formula I is prepd. This salt soln. and an insoluble silicon-contg. solid are mixed and the mixture is spray dried, by which the dry spray particles of $\leq 30 \mu\text{m}$ in average grain size are obtd. The strand obtd. by firing these dry spray particles at 320 to 480° C for a stagnation time of 5 to 60 minutes in a furnace, then extruding the fired particles together with a binder or the like to a geometrical shape is cut to a prescribed length. After the cut solid is fired in the furnace, the solid is heat treated in air, by which the catalyst for the production of the unsatd. aldehyde from the olefin is obtd.

M o 12 B i 0.2-1.0 P 0.2-5.0 x

I

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

平3-109946

⑤Int.Cl.³
B 01 J 27/192
35/10識別記号
3 0 1 Z
G 6750-4G
6939-4G※

⑬公開 平成3年(1991)5月9日

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全13頁)

⑭発明の名称 オレフィンから不飽和アルデヒドを製造するための触媒および該触媒の製造法

⑰特 願 平2-241375

⑱出 願 平2(1990)9月13日

優先権主張 ⑲1989年9月13日⑳西ドイツ(DE)㉑P3930533.3

⑳発 明 者 ヴォルフガング・ベツク
ドイツ連邦共和国ランゲンゼルボルト・アム・ホイザー・グラーベン 2

㉑発 明 者 デイトリツヒ・アルンツ
ドイツ連邦共和国オーバーウアゼル・ロルスバツハシュトラーセ 32

㉒出 願 人 デグツサ・アクチエンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国フランクフルト・アム・マイン・ワイスフラウエンストラーセ 9

㉓代 理 人 弁理士 矢野 敏雄
外2名

最終頁に続く

明 細 書

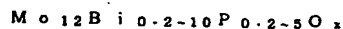
1 発 明 の 名 称

オレフィンから不飽和アルデヒドを製造するための触媒および該触媒の製造法

2 特 許 請 求 の 範 囲

1. 分子状酸素を含有するガスを用いて酸化することによる、オレフィンから不飽和アルデヒドを製造するための触媒において、次の性質:

a) 原子比:



の少なくともモリブデン、碇鉛、碇および酸素の元素ならびに珪素含有支持材料を含有する活性物質;

b) 外部表面積 O_2 対容量 V_p の比が 1.6 mm^{-1} を上廻り直接になお包囲する球の直径によって記載される空間的伸びが 7.5 mm 未満である、任意の幾何学的形状の触媒体;

c) 少なくとも 0.46 の触媒の多孔度、微小細孔($<2\text{ nm}$)の存在、

少なくとも $0.03\text{ cm}^3/\text{g}$ のメソ細孔容積($2\sim30\text{ nm}$)ならびに

少なくとも $0.30\text{ cm}^3/\text{g}$ のマクロ細孔容積($>30\text{ nm}$);

d) 少なくとも $1.25\text{ g}/\text{cm}^3$ の触媒体の水銀密度;

e) 少なくとも $10\text{ m}^2/\text{g}$ のBETによる比表面積;

f) 少なくとも 6.0 N の破断強度;

g) 触媒 $50\text{ mg}/\text{g}$ 以下の摩耗;

h) 直径 2 cm を有する管中に導入された触媒堆積物の $1600\text{ Pa}/\text{m}$ 以下の圧力損失が組み合わされていることを特徴とする、オレフィンから不飽和アルデヒドを製造するための触媒。

2. 組 成:

$\text{Mo}_{0.12}\text{Fe}_{0.4-4.0}\text{Co}_{0.4-4.0}\text{Ni}_{1.0-9.0}\text{Bi}_{0.2-2.0}\text{Po}(\text{As})_{0.2-2.0}\text{K}(\text{Rb},\text{Cs})_{0-0.1}\text{Sm}_{0.01-0.2}\text{Si}_{5-60}\text{O}_x$ を有する物質であり、この場合珪素の元素は、熱分解法ま

たは高分散性沈降珪酸、珪酸ゾル、微粒状珪酸アルミニウムとして、殊にモンモリロン石の形で存在する、請求項1記載の触媒。

3. 組成:

$M o_{0.12} F e_{0.6-2.0} C o_{0.6-2.0} N i_{2.0-6.0}$
 $B i_{0.5-1.5} P(A s)_{0.5-1.5} K(R b, C s)_{0.001-0.05} S m_{0.02-0.1} S i_{10-30} O_x$ を有する物質であり、この場合珪素の元素は、熱分解法 $S i O_2$ およびモンモリロン石の形で1:0.5~1:4の重量比で存在する、請求項2記載の触媒。

4. モンモリロン石が灼熱処理によって減少された $2.0 m^2/g$ よりも少ない BET による比表面積を有する、請求項2または3に記載の触媒。

5. 請求項1から4までのいずれか1項に記載の触媒を製造する方法において、

a) 自体公知の方法で触媒活性の元素(Si以外)の塩溶液から得られた共沈澱物の懸濁液を不溶性の珪素含有固体と合わせることに

-3-

し、

d) 押し出された個々の物体を乾燥し、次いで炉中、特に回転管炉中で包含されている分解可能な物質を注意深く焼成し、次いで5~60minの滞留時間および単独体の堆積物中で測定された450~650℃の噴出温度で空気流中で熱処理することを特徴とする、請求項1から4までのいずれか1項に記載の触媒を製造する方法。

6. $40 \mu m$ 未満の平均粒径を有する孔形成剤としての固体のペンタエリトリットを使用する、請求項5記載の方法。

7. 滑剤として石油または水および湿潤剤および結合剤もしくは滑剤として1~10重量%のメチルセルロース水溶液を水中油型乳濁液の形で使用するかまたは結合剤として乾燥メチルセルロース粉末を使用する、請求項5または6に記載の方法。

8. 押し出された個別体の焼成および熱処理を特殊な工程で行なう、請求項5から7までの

によって混合し、この場合得られた懸濁液を、300℃~600℃の乾燥空気の開始温度および乾燥粉末を分離する際の120℃~220℃の温度ならびに平均粒径 $30 \mu m$ 未満を有する噴霧粒子を発生させる霧化強度が設けられている条件下で噴霧乾燥し、この場合乾燥装置中での噴霧粒子の滞留時間は、2~25秒であり、

b) 乾燥噴霧粒子を炉中、特に回転管炉中で5~60minの滞留時間および320~480℃の噴霧粒子の噴出温度で焼成し、

c) 焼成された噴霧粒子を噴霧粒子の量に対して5~40重量%の400℃以下の温度で完全に分解する孔形成剤および割合が全部で噴霧粒子量に対して40重量%以下になる押出可能な物質を生じる量の湿潤剤、滑剤および結合剤と一緒に、80℃よりも低い温度で望ましい幾何学的形で50パールよりも低い圧力で押出し、押し出されたストランドを所望の物体の長さに切断することによって分割

-4-

いずれか1項に記載の方法。

9. 押し出された個別体と空気流とを焼成工程で向流で導き、焼成を最高で400℃で行なう、請求項5から8までのいずれか1項に記載の方法。

3 発明の詳細な説明

産業上の分野

本発明は、管束反応器中で使用される、アクロレインへのプロペンの不均質触媒ガス相酸化のための触媒に関する。

従来技術

不均質触媒のプロペンと、酸素含有ガスとの強烈な発熱反応は、望ましい生成物のアクロレインとともに一連の望ましくない副生成物を生じる。例えば、管束反応器中での反応熱の十分な導出によって触媒の局部的過熱、ひいては伴って現れる高められた副生成物形成を阻止することができることは、公知である。

更に、触媒体の大きさおよび外部形状によって触媒堆積物の圧力損失に影響を及ぼすことが

-5-

-6-

できることは、公知である。触媒体の内部構造（多孔度、拡散路の長さ）は、触媒中での物質輸送および熱輸送を決定的に定め、かつ同時に触媒活性物質の組成とともに選択度に対する決定的な影響を有する。高い圧力強度および摩耗強度は、触媒を工業的実施において使用することができるための前提条件である。高い摩耗により、管束反応器の管の充填の際に個々の管の圧力損失の分散が高く、それによって選択度に支障を伴ないながら管束反応器の異なる貫流が生じることをまねく。

西ドイツ国特許第 3 1 2 5 0 6 1 号明細書には、殻型触媒の使用下でアクロレインを製造する方法が記載されている。

殻型触媒の場合には、不活性担体の温度平衡作用によって局所的過熱が阻止され；比較的薄い殻の場合には、ガス状反応体の拡散路は短い。

西ドイツ国特許出願公開第 3 3 3 8 3 8 0 号明細書には、アクロレインへのプロペンの酸化

のために環状もしくは中空円筒状触媒が記載されており、この触媒は、Mo、Fe、Bi および W を含有する物質から完成されている。この触媒は、殻型触媒の不活性核を“不活性空所”によって代え、かつ殻が 2 つの相対する箇所であって空所への反応体の侵入のために開いていることにより殻型触媒から導出されて現われることができる。殻型触媒と比較して、この環状もしくは中空円筒状触媒は、外部表面積対容積の拡大された比を有する。それによって、この活性物質は、反応体にとって良好に得ることができる。低い圧力損失および殻型触媒の高い熱導出は、この場合にも存在する。“中空触媒”の際に十分な機械的性質を達成するために、活性物質は、強力で圧縮され、このことにより、内部構造に不利な影響が及ぼされる。

また、環状の形の、この場合には勿論充填可能性を改善するために丸みを付けられた前面を有する触媒は、欧州特許出願公開第 0 1 8 4 7 9 0 号明細書に記載されているが、この場合に

-7-

は、触媒物質も特殊な製造法も記載されておらず、殊に特に有利な内部構造を達成するための手段は示されていない。

活性物質を最適に利用するために、触媒の内部構造は、それ自体可能な高い反応速度を触媒の内部での物質輸送の妨害によって制限しないような程度に構成しなければならない。

この方針で行なわれる試験は、欧州特許出願公開第 0 2 7 9 3 7 4 号明細書に示されている。この場合には、Mo、Fe、Bi を含有する、比表面積、細孔容積および細孔分布によって特徴付けられた触媒の製造法が記載されている。しかし、方法に応じて、ほぼ球状の形、すなわち表面積対容積の極めて小さい比を有する触媒粒子を得ることができるか、或いは粒子は、極めて小さくなるはずである。しかし、このことに対して、工業的使用に対してそれと結び付いた高い圧力損失のために限界が設定されている。

公知の技術水準により製造されかつ使用され

-8-

た触媒は、説明された視点に関連して若干の欠点を有する。種々に形成された物体の使用によって、拡散路を短縮することの試みにより局所的過熱も回避され、触媒の適当な内部構造によって触媒容積の改善された利用も達成される。

これまで、この種の詳細な方法により、このような触媒を用いて工業的使用で使用する触媒容積につきアクロレインを取得する際に比較的に不満足な生産性のみが達成されることが導かれた。このことは、経済的には著しく不利である。それというのも、補償のために高い充填容積を有する大型の高価な反応器を反応を実施する触媒のために使用しなければならないからである。

発明が解決しようとする課題

本発明の課題は、幾何学的表面積対容積の大きい比および同時に僅かな低い拡散抵抗と一掃に前記欠点を克服しかつ殊に驚異的に高い生産性を可能にする、分子状酸素を含有するガスでの酸化によってオレフィンからの不飽和アルデ

-9-

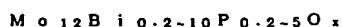
-10-

ヒド、殊にプロペンからのアクロレインを製造するための触媒を得ることであった。

課題を解決するための手段

本発明による触媒は、次の性質：

a) 原子比：



の少なくともモリブデン、亜鉛、銅および酸素の元素ならびに珪素含有支持材料を含有する活性物質；

b) 外部表面積 O_p 対容量 V_p の比が 1.6 m m^{-1} を上廻りかつ直接になお包囲する球の直径によって記載される空間的伸びが 7.5 m m 未満である、任意の幾何学的形状の触媒；

c) 少なくとも 0.46 の触媒体の多孔度、微小細孔 ($< 2 \text{ nm}$) の存在、少なくとも $0.03 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、特に $0.03 \sim 0.10 \text{ cm}^3/\text{g}$ のメソ細孔容積 ($2 \sim 30 \text{ nm}$) ならびに

少なくとも $0.30 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、特に $0.30 \sim 0.50 \text{ cm}^3/\text{g}$ のマクロ細孔容積 ($> 30 \text{ nm}$)

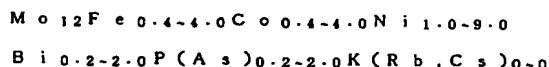
-11-

ができ、かつ拡散路は短い。好ましい内部構造は、触媒内部での拡散抵抗が僅かであるという結果を生じる。

大きい内部表面積に不可避の高い活性は、それによって良好に利用することができる。原則的に触媒体中での減少された拡散抵抗は、選択度に有利な影響をも有する。

本発明による触媒の物体は、任意の幾何学的形状を有することができる。好ましい物体形は、添付図面に示されている。

その間に開発された、前記基本成分を有する触媒処方の中、組成：



を有し、この場合珪素の元素は、熱分解法または高分散性沈降珪酸、珪酸ゾル、微粒状珪酸アルミニウムとして、殊にモンモリロン石の形で存在する物質が特に好適であることが判明した。

この処方のもう1つの好ましい変形は、組成

)；

d) 少なくとも $1.25 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、特に $1.25 \sim 1.85 \text{ g}/\text{cm}^3$ の触媒体の水銀密度；

e) 少なくとも $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 、特に $10 \sim 25 \text{ m}^2/\text{g}$ の BET による比表面積；

f) 少なくとも 6.0 N の破断強度；

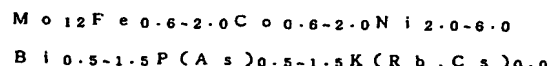
g) 触媒 $50 \text{ mg}/\text{g}$ 以下の摩耗；

h) 直径 2 cm を有する管中に導入された触媒堆積物の $1600 \text{ Pa}/\text{m}$ 以下の圧力損失が組み合わされていることによって特徴付けられている。

本発明による触媒は、少なくともモリブデン、亜鉛および銅を主張した原子比で含有する、重要なガス相酸化に好適な全ての複酸化物処方の場合に達成可能な空時収量の点で大きな利点を有する。高い空時収量に必要とされる活性は、外部表面積と容積との有利な比および有利な内部構造によって可能となる。表面積と容積との拡大された比によって、そのつどの触媒活性物質は、反応体にとって十分に入手すること

-12-

：



を有する物質からなり、この場合珪素の元素は、熱分解法 SiO_2 およびモンモリロン石の形で $1:0.5 \sim 1:4$ の重量比で存在する。

この場合には、モンモリロン石が灼熱処理によって減少された $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ よりも低い BET による比表面積を有することは、有利であることが判明した。

本発明のもう1つの対象は、基本組成の記載された触媒および他の開発された変形の製造法である。

この方法は、

a) 自体公知の方法で触媒活性の元素 (Si 以外) の塩溶液から得られた共沈積物の懸濁液を不溶性の珪素含有固体と合わせることによって混合し、この場合得られた懸濁液を、 $300^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ の乾燥空気の開始温度および乾燥粉

-13-

-14-

末を分離する際の120℃～220℃の温度ならびに平均粒径30μm未満を有する噴霧粒子を発生させる霧化強度が設けられている条件下で噴霧乾燥し、この場合乾燥装置中での噴霧粒子の滞留時間は、2～25秒であり、

b) 乾燥噴霧粒子を炉中、特に回転管炉中で5～60minの滞留時間および320～480℃の噴霧粒子の噴出温度で焼成し、

c) 焼成された噴霧粒子を噴霧粒子の量に対して5～40重量%の400℃以下の温度で完全に分解する孔形成剤および割合が全部で噴霧粒子量に対して40重量%以下になる押出可能な物質を生じる量の湿潤剤、滑剤および結合剤と一緒に、80℃よりも低い温度で望ましい幾何学的形で50パールよりも低い圧力で押出し、押し出されたストランドを所望の物体の長さに切断することによって分割し、

d) 押し出された個々の物体を乾燥し、次いで炉中、特に回転管炉中で包含されている分解可能な物質を注意深く焼成し、次いで5～60min

の滞留時間および単独体の堆積物中で測定された450～650℃の噴出温度で空気流中で熱処理することによって特徴付けられる。

前記方法により、本質的に定義された条件下で出発物質を噴霧乾燥し、記載した温度範囲で中間熱処理し、焼成された噴霧粒子を孔形成剤および常用の加工助剤の定義された量で重量的に制限された量で正確な押出条件下で押出し、かつ上昇された温度水準で空気を用いて最後に熱処理することの組合せからなる1つの優先的方法が開発される。本発明による1つの好ましい実施態様によれば、孔形成剤として40μm未満の平均粒径を有する固体のペンタエリトリットが使用される。ペンタエリトリットとともに、孔形成剤としてセルロース粉末、尿素、乳酸およびポリビニルアルコールを使用することもできる。

共沈剤物の懸濁液を噴霧乾燥することによって、記載の条件で高い内部多孔度を有する球状噴霧粒子は得られる。それによって、このよう

-15-

な触媒にとって高い内部表面積が得られる。中間熱処理によって、全部の分解性成分は一次粒子から駆出され、それによって最終的な熱処理の際に強度の減少は全く起こり得ない。

押出工程の際、特に一次粒子の粒度範囲内で供給された孔形成剤によって、最終的温度で微小細孔系が得られ、この微小細孔系によって高い活性のメソ多孔質一次粒子は、反応体にとって良好に得ることができる。押出しの場合には、有利に滑剤として石油または水を使用することができ、かつ湿潤剤および結合剤もしくは滑剤として1～10%のメチルセルロース水溶液を、有利に水中油型乳濁液の形で使用することができるか、または結合剤として乾燥メチルセルロース粉末を使用することができる。

450～650℃での最終的な熱処理は、加熱の間に先行する注意深い焼成過程を包含する。しかし、押し出された個別体の焼成および熱処理は、特殊な工程で行なうこともできる。2つの場合には、押し出された個別体および空気

-16-

流を焼成過程で向流で導きかつ焼成を最高で400℃で行なう場合には、特に良好な結果が得られる。

分子状酸素を含有するガスを用いて不飽和アルデヒドへのオレフィンの酸化に新規な触媒を使用する場合、例えばこの場合に有利なプロペンからのアクロレインの製出の場合には、高い生産性を導く極めて有利な作業条件を使用することができる。この反応は、300～380℃の温度および1.4～2.2パールの圧力で実施される。この場合、反応成分プロペン、空気、不活性ガス、水は、1:6～9:3～12:0～5の比で毎時触媒堆積物1dm³当たりプロペン2～8モルの比荷重で触媒堆積物に供給される。不活性ガスの代わりに、有利に縮合可能な成分が分離された、反応からの排ガスが使用される。特に有利な結果は、管が16～25mmの内径を有する管束反応器を使用する際に得られる。

実施例

-17-

-18-

次に、本発明を実施例につき詳説する：

例中に記載の測定値は、次のようにして測定される：

1) 多孔度の測定：

多孔度を水銀密度およびヘリウム密度から計算する：

$$\text{多孔度} = (1 - \text{Hg密度} / \text{He密度}) \cdot 100$$

(寸法なし)

“多孔度”は、触媒の全容積に対する触媒質量の空の容積の百分率での割合として定義される。

2) メソ細孔容積の測定：

Barrett, E.P.; Joyner, L.G.; Halenda, P.P.

J. Am. Chem. Soc., 73 (1951), 第373頁

3) マクロ細孔容積の測定：

カルロ-エルバ (Carlo-Erba) ポロシメーター
2000~10000 パールの圧力を用いての Hg
圧入方法；

4) 嵩密度、水銀密度 (見掛け密度) およびヘリウム密度 (実際の密度) の測定；

嵩密度は、内径 20 mm の真直ぐの鋼管に 1 分間均一に触媒 200 g を充填し、生じる触媒堆積物の高さを測定することにより定められる。

水銀密度は、容積 25 ml の比重瓶中に 200 μm に粉砕された触媒 2 g を装入し、次にこの比重瓶に水銀を注意深く充填することにより定められる。比重瓶を充填するために触媒試料を用いるかまたは触媒試料を用いることなしに必要とされる水銀の質量および触媒試料それ自体の質量から、触媒の水銀密度 (または見掛け密度) は、得られる。触媒質量のヘリウム密度 (または実際の密度) は、ベックマン (Beckman) 空気比較比重瓶を用いて定められる。

5) DIN 66131 による BET 比表面積の測定 (測定ガス N₂)：

加熱条件：100℃で15時間乾燥し；

200℃で1時間真空中で脱ガス化した；

6) 破断強度の測定：

エルウェカ (Erweka) TBA 28 を用いての

-19-

押出方向に対して垂直の測定、100回の個々の測定値±標準偏差からの算術平均；

7) 摩耗の測定：

ロッヘ フリアビレーター (Roche Friabilator) TA 3-R を用いての測定、秤量された量 50 g、10 rpm、負荷時間 5 min；触媒 mg/g での触媒粒子 (1 mm) の摩耗量としての結果の記載；

8) 圧力損失の測定：

下端部が金網で閉鎖されている内径 2 cm の管中に均一に 1 分間で、触媒堆積物の高さが 1 m であるような程度の量の触媒を充填する。この堆積物を 20℃の空気 1 Nm³/h と一緒に貫流し、圧力損失を測定する；

9) 粒径分布の測定：

この測定は、シラス (CILAS) 粒度計を用いて行なわれる。懸濁液としてエタノールを使用する。凝集物を破壊するために、超音波を用いて 1 分間脱凝集 (Desagglomeration) する。

10) 触媒の性質の測定：

完成触媒の触媒作用を外側から塩浴によって冷却されている内径 20.5 mm の工業用反応管中で 250 cm の触媒堆積物の長さの際にアクロレインへのプロペンの反応につき試験する。この反応をプロペン 5.8 モル (もしくは第 3 表に * で示したプロペン 5.2 モル/h)、空気 43.5 モル/h、排ガス 34.8 モル (組成：O₂ 5%、プロペン 1%、不活性ガス 94% (CO₂、CO、N₂、Ar、プロパン)) および H₂O 2.9 モル/h の供給ならびに 1.8 パールの圧力で触媒堆積物への侵入の際に実施する。調節された塩浴温度、管中央部で最大で得られた過剰温度 (発熱) および測定された変換率および収率は、第 3 表に記載されている。

この場合、アクロレインの収率 (%) は、

$$\frac{\text{形成されたアクロレイン モル/h}}{\text{供給されたプロペン モル/h}} \cdot 100$$

-21-

-22-

として定義され、アクリル酸の収率(%)は、

$$\frac{\text{形成されたアクリル酸 モル/h}}{\text{供給されたプロペン モル/h}} \cdot 100$$

として定義され、プロペンの変換率%は、

$$\frac{\text{反応管から出るプロペン モル/h}}{\text{反応管中に供給されたプロペン モル/h}} \cdot 100$$

として定義され、アクロレインの選択率(%)は、

$$\frac{\text{アクロレインの収率}}{\text{プロペンの変換率}} \cdot 100$$

として定義され、アクリル酸の選択率(%)は、

$$\frac{\text{アクリル酸の収率}}{\text{プロペンの変換率}} \cdot 100$$

として定義され、アクロレインの生産性は、

$$\frac{\text{形成されたアクロレイン g/h}}{\text{触媒堆積物 dm}^3} \cdot 100$$

として定義されている。

-23-

得られるように選択される。

乾燥した噴霧粒子を回転管炉中で60分間の滞留時間で350℃の噴霧粒子中の最大温度で焼成する。

焼成した粉末1.5kgを混練機/押出機組合せ体中に装入し、 $\bar{d}_p = 40$ の平均粒径を有するペンタエリトリット0.375kg(“微粉碎した”)と5分間混合する。この混合物に、先に石油100gを乳化させた10%のチロース溶液600gを添加する。次に、この物質を均一な可塑性状態が達成されるまで長時間混練する。次に、押出は、10バールの圧力および20℃の温度で押し出される物質中で行なわれる。押し出された中空ストランドをそれぞれ5mmずつ切断し、この切断された直径5mm、長さ5mmおよび内径1.8mmの環状物を室温で乾燥させる。

乾燥させた環状物を加熱した管炉中に搬入し、かつ 2 min^{-1} の回転数および空気過剰量の際に回転管炉を通して移動する堆積物中で55

次の例は、第1表に記載の触媒の製造および使用に関する。

既に西ドイツ国特許第1129150号明細書中に記載されている、第1表中で例No.1に記載の触媒組成物は、第1図の幾何学的形状IIIで製造される。

例1

活性触媒相を得るための共沈澱物を、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 4918g、 H_2MoO_4 2299gおよび85%の H_3PO_4 134gを先に濃厚 HNO_3 460gが添加されている水3380g中に室温で強力に攪拌しながら搬入することにより得る。生成される懸濁液を30%の水性シリカゲル懸濁液6338gに添加する。この懸濁液を水4250gで希釈し、かつ噴霧乾燥器中で500℃の乾燥空気の入口温度で乾燥する。乾燥空気量対噴霧された懸濁液量の比は、噴霧乾燥器中で噴霧粒子の6秒の滞留時間を保持するようにして調節される。霧化強度は、平均粒径 $\bar{d}_p = 6 \mu\text{m}$ を有する噴霧粒子が

-24-

0℃の噴霧温度に加熱する。この場合、回転管炉中での滞留時間は60minである。

触媒組成物もしくはその前駆物質について測定された物理的性質は、第2表に記載されており、かつアクロレインを製造する際の触媒の作用は、第3表に記載されている。

次に比較例1の場合には、西ドイツ国特許第1129150号明細書に記載の触媒組成物を常法で5×5mmのタブレットに変形することが記載される。

比較例1

活性触媒相を製造するための共沈澱物を例1の場合と同様に得る。生じる懸濁液を回転蒸発器中で真空中で蒸発濃縮して乾燥物質にする。この乾燥残留物を微粉碎し、かつ1mmの篩を通して篩別する。得られた粉末にステアリン酸5重量%を圧縮助剤として混合する。この混合物をタブレット成形機中で5×5mmのタブレットに変形する。このタブレットを空気循環乾燥炉中で付加的に新しい空気を供給しながら5

-25-

-26-

38℃で15時間熱処理する。

第1表中で例No.2に記載された触媒組成物を第1図の幾何学的形状Ⅲで次のようにして得た：

例2

活性触媒相を得るための共沈殿物を、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 484.8g、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 291.0g、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1163.2gおよび KNO_3 2.5kgを水3.1ℓ中に溶解し、この溶液に攪拌しながら90℃でまず濃厚 HNO_3 106g中の Sm_2O_3 17.4gの溶液を添加する。この溶液にさらに攪拌しながら高分散性珪酸601g(Aerosil 200)および熱処理したモンモリロン石1202g(BETによる比表面積 $1\text{m}^2/\text{g}$)を添加する。別個の容器中で H_2O 2.7ℓ中の $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2118.6gの溶液を60℃で調整し、この溶液に強力に攪拌しながら85%の H_3PO_4 92.2gを添加する。

-27-

を均一な可塑性状態が達成されるまで長時間混練する。次に、押出は、10バールの圧力および30℃の温度で押し出される物質中で行なわれる。押し出された中空ストランドをそれぞれ5mmずつ切断し、この切断された直径5mm、長さ5mmおよび内径1.8mmの環状物を80℃で乾燥させる。

乾燥させた環状物を加熱した回転管炉中に搬入し、かつ 2min^{-1} の回転数および空気過剰量の際に回転管炉を通して移動する堆積物中で600℃の噴霧温度に加熱する。この場合、回転管炉中での滞留時間は30minである。

触媒組成物もしくはその前駆物質について測定された物理的性質は、第2表に記載されており、かつアクロレインを製造する際の触媒の作用は、第3表に記載されている。

例3の場合には、例2の場合と同じ触媒組成物が、第2図の幾何学的形状Ⅳで得られた。

例3

例2に相応して、活性触媒相の共沈殿物を得

その後に、これら2つの溶液を強力に攪拌しながら合わせ、かつ8.2%の HNO_3 204g中の $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 242.5gの溶液を添加する。得られた懸濁液を噴霧乾燥炉中で550℃の乾燥空気の入口温度で乾燥する。

この場合、乾燥空気量対噴霧した懸濁液量の比は、170℃の出口温度が得られるように調節され、かつ懸濁液量は、噴霧乾燥炉中での噴霧粒子の6秒の滞留時間が得られるように調節される。霧化強度は、平均粒径 $\bar{d}_p = 25\mu\text{m}$ を有する噴霧粒子が得られるように選択される。乾燥した噴霧粒子を回転管炉中で30分間の滞留時間および420℃の噴霧粒子中での最大温度で焼成する。

焼成された噴霧粒子1.6kgを混練機/押出機組合せ体中に装入し、かつ $\bar{d}_p = 40\mu\text{m}$ の平均粒径を有するペンタエリトリット0.4kg(“微粉砕”)と混合する。この混合物中に、先に石油26.6gを乳化させた6重量%のチロース溶液493gを添加する。次に、この物質

-28-

、乾燥し、焼成し、かつ混練機/押出機組合せ体中で均一な可塑性状態が達成されるまでの長時間混練する。押出しは、15バールの圧力および32℃の温度で押し出された物質中で行なわれる。第2図の形状Ⅳで押し出された中空ストランドをそれぞれ5mmずつ切断し、切断した触媒管状物を乾燥し、かつ例2の場合と同様に回転管炉中で熱処理する。

例4の場合には、例2の場合と同じ触媒組成物が、第1図の幾何学的形状Ⅱで得られた。

例4

例2に相応して、活性触媒相の共沈殿物を得、乾燥し、焼成し、かつ混練機/押出機組合せ体中で均一な可塑性状態が達成されるまでの長時間混練する。押出しは、15バールの圧力および32℃の温度で押し出された物質中で行なわれる。第1図の形状Ⅱで押し出された中空ストランドをそれぞれ5mmずつ切断し、切断した触媒管状物を乾燥し、かつ例2の場合と同様に回転管炉中で熱処理する。

-30-

-29-

比較例 2 の場合には、例 2 の場合と同じ触媒組成物が、ストランド圧縮成形物の形で押し出された。

比較例 2

例 2 に相応して、活性触媒相の共沈澱物を得、乾燥し、焼成し、かつ混練機／押出機組合せ体中で均一な可塑性状態が達成されるまでの長時間混練する。押し出しは、8 パールの圧力および 25℃ の温度で押し出された物質中で行なわれる。直径 5 mm の完全ストランドの形で押し出された触媒物質をそれぞれ 5 mm ずつ切断し、切断した触媒管状物を乾燥し、かつ例 2 の場合と同様に回転管炉中で熱処理する。

次の例 5、6 および 7 の場合には、種々の触媒組成物が例 2 の場合と同様に第 1 図の幾何学的形状 III で得られる。

例 5

活性触媒相を得るための共沈澱物を、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 242.4 g、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 232.8 g、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

0.1744.8 g および KNO_3 5.1 g を水 3.1 g 中に溶解し、この溶液に攪拌しながら 90℃ でまず濃厚 HNO_3 212 g 中の Sm_2O_3 34.9 g の溶液を添加する。この溶液にさらに攪拌しながら高分散性珪酸 300.5 g (Aerosil 200) および熱処理したモンモリロン石 300.5 g (BET による比表面積 $< 1 \text{ m}^2/\text{g}$) を添加する。別個の容器中で H_2O 2.7 g 中の $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2118.6 g の溶液を 60℃ で調製し、この溶液に強力に攪拌しながら 85% の H_3PO_4 115.3 g を添加する。その後、これら 2 つの溶液を強力に攪拌しながら合わせ、かつ 8.2% の HNO_3 408 g 中の $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 485.1 g の溶液を添加する。得られた懸濁液を噴霧乾燥炉中で 550℃ の乾燥空気の入口温度で乾燥する。この場合、乾燥空気量対噴霧した懸濁液量の比は、170℃ の出口温度が得られるように調節され、かつ懸濁液量は、噴霧乾燥炉中での噴霧粒子の 6 秒の滞留時間が得られるように調

-31-

節される。霧化強度は、平均粒径 $\bar{d}_p = 25 \mu\text{m}$ を有する噴霧粒子が得られるように選択される。乾燥した噴霧粒子を回転管炉中で 30 分間の滞留時間および 420℃ の噴霧粒子中での最大温度で焼成する。

焼成された噴霧粒子の後加工は、例 2 の場合と同様にして行なわれるが、押し出された中空ストランドは、2 mm の内径を有する。

例 6

活性触媒相を得るための共沈澱物を、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 808.0 g、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 320.1 g、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.1744.8 g および KNO_3 0.1 g を水 3.1 g 中に溶解し、この溶液に攪拌しながら 90℃ でまず濃厚 HNO_3 212 g 中の Sm_2O_3 34.9 g の溶液を添加する。この溶液にさらに攪拌しながら高分散性珪酸 600.9 g (Aerosil 200) および熱処理したモンモリロン石 12010.8 g (BET による比表面積 $< 1 \text{ m}^2/\text{g}$) を添加する。別個の容器中で H_2O 2.7 g

中の $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2118.6 g の溶液を 60℃ で調製し、この溶液に強力に攪拌しながら 85% の H_3PO_4 115.3 g を添加する。その後、これら 2 つの溶液を強力に攪拌しながら合わせ、かつ 8.2% の HNO_3 408 g 中の $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 485.1 g の溶液を添加する。得られた懸濁液を噴霧乾燥炉中で 550℃ の乾燥空気の入口温度で乾燥する。この場合、乾燥空気量対噴霧した懸濁液量の比は、170℃ の出口温度が得られるように調節され、かつ懸濁液量は、噴霧乾燥炉中での噴霧粒子の 6 秒の滞留時間が得られるように調節される。霧化強度は、平均粒径 $\bar{d}_p = 25 \mu\text{m}$ を有する噴霧粒子が得られるように選択される。乾燥した噴霧粒子を回転管炉中で 30 分間の滞留時間および 420℃ の噴霧粒子中での最大温度で焼成する。

焼成された噴霧粒子の後加工は、例 5 の場合と同様にして行なわれる。

例 7

-33-

-34-

活性触媒相を得るための共沈澱物を、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 646.4g、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 174.6g、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1744.8gおよび KNO_3 0.1gを水3.12中に溶解し、この溶液に攪拌しながら90℃でまず濃厚 HNO_3 212g中の Sm_2O_3 34.9gの溶液を添加する。この溶液にさらに攪拌しながら高分散性珪酸600.9g(Aerosil 200)および熱処理したモンモリロン石12010.8g(BETによる比表面積 $1\text{m}^2/\text{g}$)を添加する。別個の容器中で H_2O 2.7g中の $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2118.6gの溶液を60℃で調製し、この溶液に強力に攪拌しながら85%の H_3PO_4 115.3gを添加する。その後、これら2つの溶液を強力に攪拌しながら合わせ、かつ8.2%の HNO_3 612.0g中の $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 727.7gの溶液を添加する。得られた懸濁液を噴霧乾燥炉中で550℃の乾燥空気の入口温度で乾燥する。この場合、乾燥空気量対噴霧し

た懸濁液量の比は、170℃の出口温度が得られるように調節され、かつ懸濁液量は、噴霧乾燥炉中での噴霧粒子の6秒の滞留時間が得られるように調節される。霧化強度は、平均粒径 $\bar{d}_p = 25\mu\text{m}$ を有する噴霧粒子が得られるように選択される。乾燥した噴霧粒子を回転管炉中で30分間の滞留時間および420℃の噴霧粒子中での最大温度で焼成する。

焼成された噴霧粒子の後加工は、例5の場合と同様に行なわれる。

例8の場合には、例2の場合と同じ触媒組成物に変形されるが、例8の場合にはペンタエリトリットの代わりにセルロース粉末を孔形成剤として使用した。

例8

焼成された噴霧粒子の製造は、例2と同様に行なわれる。

焼成された噴霧粒子1.6kgを混練機/押出機組合せ体中に装入し、かつ孔形成剤としての平均粒径 $\bar{d}_p = 36\mu\text{m}$ を有するセルロース粉

-35-

末0.4kgと5分間混合する。

後加工は、例2の場合と同様に行なわれる。

比較例3の場合には、触媒は例2の場合と同様に得られるが、この場合には、変形の際に孔形成剤を添加しない。

比較例3

焼成された噴霧粒子の製造は、例2と同様に行なわれる。

焼成された噴霧粒子1.6kgを混練機/押出機組合せ体中に装入する。そのために、先に石油21.3gを乳化してある6重量%のチロース溶液394.4gを添加する。この物質を均一の可塑性状態が達成されるまで混練する。押し出しは、第1図の形状Ⅲで14パールの圧力および押し出された物質中での32℃の温度で行なわれる。

押し出された物質の後加工は、例2の場合と同様に行なわれ、この場合回転管炉中での熱処理の際の噴出温度は、620℃に上昇される。

-37-

-36-

第1表 触媒組成物(原子数)

| 例 | 比較例 | Mo | Fe | Co | Ni | Bi | P | K | Sm | Si (モノシリロン石 +百分率重量) |
|---------|-----|----|-----|-----|-----|------|-----|-------|-----|---------------------------|
| 1 | 1 | 12 | - | - | - | 10.1 | 1.2 | - | - | 30 |
| 2,3,4,8 | 2,3 | 12 | 1.2 | 1.0 | 4.0 | 0.5 | 0.8 | 0.025 | 0.1 | 30 |
| 5 | - | 12 | 0.6 | 0.8 | 6.0 | 1.0 | 1.0 | 0.05 | 0.2 | 10 |
| 6 | - | 12 | 2.0 | 1.1 | 6.0 | 1.0 | 1.0 | 0.001 | 0.2 | 30 |
| 7 | - | 12 | 1.6 | 0.6 | 6.0 | 1.5 | 1.0 | 0.001 | 0.2 | 30 |

-38-

第2章 触媒の物理化学的特性決定

| 例 | 比較例 | O_p/V_p | d_K^* | mm ⁻¹ | mm | - | md/g | md/g | g/md | g/md | g ² /g | N | 表面積 | 強度 | Hg密度 | BET | 破断 | 摩擦 Δ p |
|---|-----|-----------|---------|------------------|------|------|------|------|------|------|-------------------|----|------|----|------|-----|----|--------|
| 1 | | 1.65 | 7.1 | 0.60 | 0.04 | 0.46 | 0.71 | 3.97 | 1.58 | 13 | 6.8 | 42 | 1440 | | | | | |
| | 1 | 1.2 | 7.1 | 0.34 | 0.10 | 0.17 | 1.09 | 4.04 | 2.60 | 19 | 26.9 | 56 | 1620 | | | | | |
| 2 | | 1.65 | 7.1 | 0.51 | 0.05 | 0.38 | 0.76 | 3.48 | 1.71 | 14 | 14.9 | 16 | 1450 | | | | | |
| 3 | | 2.00 | 7.1 | 0.82 | 0.05 | 0.48 | 0.60 | 3.49 | 1.30 | 16 | 9.8 | 32 | 1400 | | | | | |
| 4 | | 2.10 | 7.1 | 0.62 | 0.04 | 0.42 | 0.70 | 2.54 | 1.30 | 16 | 15.4 | 48 | 1340 | | | | | |
| | 2 | 1.2 | 7.1 | 0.64 | 0.04 | 0.42 | 0.79 | 3.59 | 1.30 | 16 | 18.9 | 20 | 1520 | | | | | |
| 5 | | 1.73 | 7.1 | 0.56 | 0.03 | 0.39 | 0.70 | 4.02 | 1.77 | 12 | 6.2 | 8 | 1260 | | | | | |
| 6 | | 1.73 | 7.1 | 0.56 | 0.04 | 0.30 | 0.72 | 4.05 | 1.79 | 11 | 10.7 | 4 | 1190 | | | | | |
| 7 | | 1.73 | 7.1 | 0.56 | 0.03 | 0.29 | 0.73 | 4.08 | 1.81 | 12 | 7.7 | 14 | 1290 | | | | | |
| 8 | | 1.65 | 7.1 | 0.82 | 0.04 | 0.33 | 0.76 | 3.51 | 1.30 | 16 | 14.4 | 18 | 1430 | | | | | |
| | 3 | 1.65 | 7.1 | 0.44 | 0.05 | 0.25 | 0.87 | 3.46 | 1.93 | 13 | 16.8 | 11 | 1400 | | | | | |

* d_K = 触媒を直接になお包囲する珠の直径

第3表 アクロレンを製造する際の触媒の作用

| 例 | 比較例 | 培養温度 ℃ | 發芽率 % | 発根 g/d | 7月6日 収率 % | 7月10日 取茎 % | 7月14日 葉枚数 % | 7月18日 莖折草 % | 生育性 7月20日 採草量 % |
|----|-----|-----------|----------|-----------|-----------------|------------------|-------------------|-------------------|--------------------------|
| 1 | | 431 | 36 | 56.1 | 5.7 | 66.8 | 6.8 | 221 | |
| 2 | 1 | 422 | 82.5 | 38 | 50.9 | 5.2 | 61.7 | 6.3 | 183* |
| 3 | | 331 | 94.2 | 81 | 81.8 | 7.0 | 86.8 | 7.4 | 322 |
| 4 | | 347 | 93.4 | 78 | 81.4 | 7.3 | 87.1 | 7.8 | 320 |
| 5 | | 345 | 92.7 | 76 | 80.9 | 7.1 | 87.2 | 7.7 | 318 |
| 6 | 2 | 330 | 93.1 | 78 | 77.6 | 8.5 | 83.3 | 9.1 | 273* |
| 7 | | 364 | 91.1 | 72 | 80.3 | 8.7 | 88.1 | 9.5 | 316 |
| 8 | | 344 | 90.9 | 76 | 80.1 | 9.0 | 88.1 | 9.9 | 315 |
| 9 | | 359 | 91.3 | 72 | 80.3 | 8.8 | 87.9 | 9.6 | 316 |
| 10 | | 348 | 92.8 | 77 | 80.4 | 6.9 | 86.8 | 7.5 | 317 |
| 11 | 3 | 350 | 90.0 | 74 | 77.1 | 6.0 | 85.6 | 6.7 | 272* |

***供給量プロペン5.2モル/h**

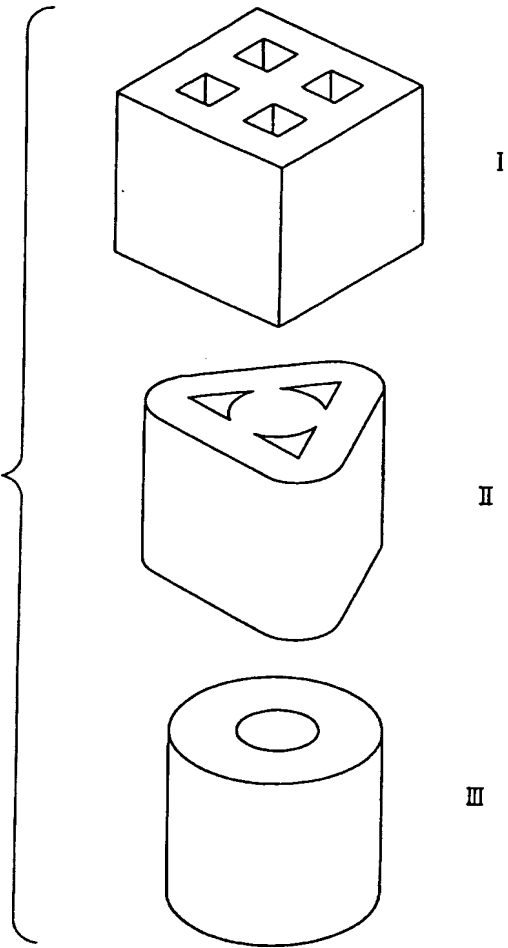
4 図面の簡単な説明

第 1 図および第 2 図は、それぞれ触媒組成物の種々の幾何学的形状を示す略示斜視図である

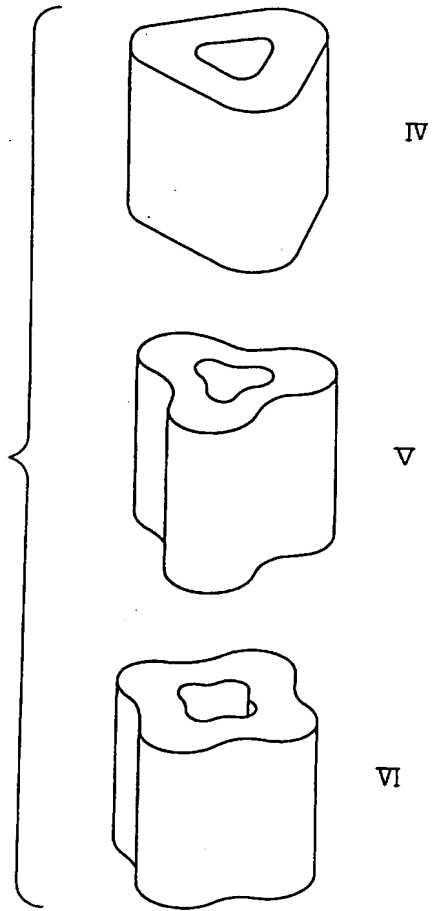
代理人 弁理士 矢 野 敏



第 1 図



第 2 図



第1頁の続き

| | | |
|-----------------------|-------|---------|
| ⑤Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 |
| // C 07 B 61/00 | 3 0 0 | |
| C 07 C 47/22 | A | 9049-4H |

| | | |
|--------|------------------|--|
| ⑫発 明 者 | ギュンダー・プレシヤ ー | アメリカ合衆国 ニュー・ヨーク・ラーチモント・シエ ー ウッド・ドライブ 10 |
| ⑫発 明 者 | ヴェルナー・ブルクハ ルト | ドイツ連邦共和国ブラハタール2・ライヒエンパツハシュ トラーセ 9 |